

10.9.2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年 1 0 月    8 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 3 4 9 8 9 2  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 3 4 9 8 9 2 ]

REC'D 07 OCT 2004

WIPO                      PCT

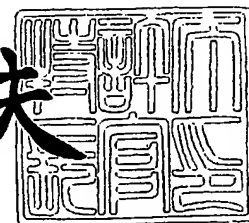
出      願      人            東京エレクトロン株式会社  
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年    5 月 3 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 JPP031061  
【提出日】 平成15年10月 8日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C03B 20/00  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目 3 番 6 号 T B S 放送センター 東京エレクトロン株式会社内  
    【氏名】 及川 雅之  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目 3 番 6 号 T B S 放送センター 東京エレクトロン株式会社内  
    【氏名】 安倍 勝彦  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目 3 番 6 号 T B S 放送センター 東京エレクトロン株式会社内  
    【氏名】 高橋 信博  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目 3 番 6 号 T B S 放送センター 東京エレクトロン株式会社内  
    【氏名】 林 輝幸  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000219967  
    【氏名又は名称】 東京エレクトロン株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100091513  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 井上 俊夫  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 034359  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 9105399

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

石英製品に含まれる金属を分析するために石英製品の一部をエッチング液に接触させて溶解させるために用いられる治具であって、

前記石英製品に取り付けられるか又は載置されたときに、エッチング液が当該石英製品の一部に接触した状態でエッチング液の貯留空間を形成する本体部を備えたことを特徴とする石英製品中の金属分析用の治具。

**【請求項 2】**

石英製品は、複数の基板を並列に保持するための支持部材と、この支持部材に設けられ、複数の基板の周縁を夫々保持する複数の溝と、を備えた基板保持具であり、

本体部は、前記溝が並ぶ方向に互いに対向し、溝と嵌合する一対の端板を備え、これら端板を溝に嵌合させたときに前記端板間に位置する溝を囲む貯留容器として構成されていることを特徴とする請求項 1 記載の石英製品中の金属分析用の治具。

**【請求項 3】**

本体部を基板保持部の支持部材に取り付けるための取り付け部を備えたことを特徴とする請求項 2 記載の石英製品中の金属分析用の治具。

**【請求項 4】**

本体部は、石英製品の表面に密接して当該表面を底面とするエッチング液の貯留空間を形成する環状部材により構成されたことを特徴とする請求項 1 記載の石英製品中の金属分析用の治具。

**【請求項 5】**

環状部材の下面は、石英製品である反応管の内周面に密接するように曲面に形成されていることを特徴とする請求項 4 記載の石英製品中の金属分析用の治具。

**【請求項 6】**

請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載の治具を石英製品に取り付けるか又は載置する工程と、

前記治具のエッチング液の貯留空間にエッチング液を供給して石英製品の一部に接触させ、当該石英製品の一部を前記エッチング液に溶解させる工程と、

エッチング液に溶解した金属を分析する工程と、を含むことを特徴とする石英製品中の金属分析方法。

**【請求項 7】**

石英製品の一部をエッチング液に溶解させる工程を行った後、当該エッチング液を蒸発乾固して石英及び金属を析出させる工程と、

この工程で得た析出物に、前記石英製品に供給したエッチング液の量よりも少ない量の回収液を供給して前記析出物を溶解する工程と、

この回収液を分析装置で分析する工程と、を含むことを特徴とする請求項 6 記載の石英製品中の金属分析方法。

**【請求項 8】**

石英製品の一部をエッチング液に溶解させる工程を行った後、石英及び金属をエッチング液中に溶解させる工程を行った後、当該エッチング液を濃縮する工程と、

この工程で得た濃縮液を分析装置で分析する工程と、を含むことを特徴とする請求項 6 記載の石英製品中の金属分析方法。

**【請求項 9】**

分析装置は、誘導結合プラズマ質量分析装置であることを特徴とする請求項 6 ないし 8 のいずれかに記載の石英製品中の金属分析方法。

**【請求項 10】**

エッチング液で石英をエッチングしたときのエッチング時間と石英のエッチング量との関係に基づいて、目的とするエッチング深さに対応するエッチング時間だけ石英製品の一部をエッチングすることを特徴とする請求項 6 ないし 9 のいずれかに記載の石英製品中の金属分析方法。

## 【請求項 1 1】

石英製品の一部を溶解したエッチング液中の石英の量を分析する工程を更に含み、分析された石英の量と分析された金属の量とに基づいて、前記石英製品の表層部の金属の濃度を推定することを特徴とする請求項 6 ないし 1 0 のいずれかに記載の石英製品中の金属分析方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】石英中の金属分析方法及び分析用治具

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えば半導体ウエハなど半導体装置を製造するための基板に対して所定の熱処理をするための熱処理雰囲気になくとも一部が接する石英製品例えば反応管、基板保持具、断熱部材などに含まれる金属不純物を分析する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体ウエハ（以下、単にウエハと呼ぶ）に対してCVD（chemical vapor deposition）による成膜処理や酸化、拡散処理などといった熱処理をバッチで行う装置として縦型熱処理装置がある。この装置は加熱炉内に縦型の反応管を設け、反応管の下端開口部を開閉する蓋体の上にウエハ保持具を搭載してこのウエハ保持具に多数のウエハを棚状に保持し、蓋体の上昇によりウエハ保持具を反応管内に搬入した後、所定の熱処理を行うものである。

【0003】

上記縦型熱処理装置の一例としてウエハに対して酸化処理を行う装置の構成について図12を用いて簡単に述べておくと、図中1はウエハWが内部に配置されると共にウエハWの熱処理雰囲気を区画するための下降側が開口する石英からなる縦型の反応管である石英チューブであり、その下端開口部は、昇降可能な蓋体11により開閉される。この蓋体11上には、断熱部材である保温筒10を介して、複数枚の基板例えば25～50枚のウエハWを棚状に載置する石英製のウエハポート（基板保持具）2が設けられている。また石英チューブ1の外側を囲むように反応管1内の雰囲気を加熱するための加熱部例えばヒータ13及び13aが設けられている。そして蓋体11を上昇させて石英チューブ1内にウエハWを搬入した後、石英チューブ1内の雰囲気を所定の温度例えば1000℃になるように加熱すると共に、処理ガス供給部14から例えば水素ガスおよび酸素ガスを含む処理ガスを石英チューブ1内に供給しながら排気口15からガスを排出して酸化処理が行われる。

【0004】

ところで、石英チューブ1、ウエハポート2および保温筒10などの石英製品中には微量ながら銅、鉄などの金属が含まれており、その金属は石英素材に元々含まれているものであったり、あるいは石英素材を加工している段階で混入したものであると考えられている。このように金属が含まれている石英製品を用いてウエハWに対して熱処理を行うと、金属が石英製品から離脱して処理雰囲気中に飛散しウエハWの表面の薄膜中に取り込まれて金属汚染が起こる。こうした金属の汚染量は極く僅かではあるが、半導体デバイスのパターンが増々微細化し、また薄膜化していることから、金属の汚染がデバイスの特性に対して敏感になってきている。このため石英製品の表層部内の金属濃度を予め調べ、その装置についての仕様を保証する必要がある。そのため、例えばフッ酸などのエッチング液を用いて石英製品の表面をエッチングし、当該エッチング液に溶け込んだ金属を例えば原子吸光分析装置（AAS）、誘導結合プラズマ原子発光分析装置（ICP-AES）、誘導結合プラズマ質量分析装置（ICP-MS）などを用いて分析して石英中に含まれる金属濃度を求める分析手法の検討がなされ、そして報告されている（例えば、特許文献1又は特許文献2参照。）。

【0005】

【特許文献1】特表2003-522708号公報（第1の実施の形態、図1、2）

【特許文献2】特開2001-223251号公報（第1の実施の形態、図1、2）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら特許文献1又は2の手法では、石英製品から試料片を切り出して分析を行

っており、そのため分析後の石英製品は熱処理装置に使用できないといった問題があった。具体的には、前記した石英チューブ1、ウエハボート2などの石英製品は一般的に大型であるために、そのままでは分析しようとする部位をエッチングしてそのエッチング液を得ることが難しく、例えば石英チューブ1の場合にはポリエチレンの袋に入れてハンマーで粉碎し、ウエハボート2の場合には一部を切り取るなどして試料片を得て、この試料片をエッチング液中に浸漬し、当該エッチング液を分析している。従来においては、実際に熱処理装置でウエハWが汚染されるとその石英製品はもはや使用できないので粉碎しても問題はなかったが、近年、例えば塩化水素ガスを用いた石英製品の洗浄技術が確立しつつあり、そのため洗浄した石英製品を再使用できるように石英製品を破壊しないで分析できる手法の実現化が望まれている。また試験片をエッチングすることは切断面の金属まで溶け込んでしまい予定とする部位以外の金属まで分析して高精度な分析ができない懸念がある。

#### 【0007】

既述のように石英製品中の金属が基板の汚染源となることについては発明者らの研究の積み重ねにより明らかになったものであり、これに対応する周辺技術、特に、新品の石英製品、洗浄後の石英製品を安心して使用するためには実際にその石英製品を使ってもウエハWが汚染されないことを保証するための高精度な分析技術の確立が望まれている。

#### 【0008】

本発明はこのような事情に基づいてなされたものであり、その目的は、石英製品例えば半導体装置を製造するための基板に対して所定の熱処理をするための熱処理装置に設けられる石英製品中の金属を非破壊かつ高精度に分析できる石英製品の金属の分析方法及び、当該分析に用いられる分析用治具を提供することにある。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0009】

本発明の石英製品中の金属分析用の治具は、石英製品に含まれる金属を分析するために石英製品の一部をエッチング液に接触させて溶解させるために用いられる治具であって、前記石英製品に取り付けられるか又は載置されたときに、エッチング液が当該石英製品の一部に接触した状態でエッチング液の貯留空間を形成する本体部を備えたことを特徴とする。

#### 【0010】

前記石英製品は、複数の基板を並列に保持するための支持部材と、この支持部材に設けられ、複数の基板の周縁を夫々保持する複数の溝と、を備えた基板保持具であり、

本体部は、前記溝が並ぶ方向に互いに対向し、溝と嵌合する一対の端板を備え、これら端板を溝に嵌合させたときに前記端板間に位置する溝を囲む貯留容器として構成されていてもよく、この場合本体部を基板保持部の支持部材に取り付けるための取り付け部を備えた構成であってもよい。

#### 【0011】

また前記本体部は、石英製品の表面に密接して当該表面を底面とするエッチング液の貯留空間を形成する環状部材により構成されていてもよく、この場合、環状部材の下面は、石英製品である反応管の内周面に密接するように曲面に形成されている構成であってもよい。

#### 【0012】

本発明の石英製品中の金属分析方法は、上述の治具を石英製品に取り付けるか又は載置する工程と、前記治具のエッチング液の貯留空間にエッチング液を供給して石英製品の一部に接触させ、当該石英製品の一部を前記エッチング液に溶解させる工程と、エッチング液に溶解した金属を分析する工程と、を含むことを特徴とする。

#### 【0013】

また上述の分析方法は、石英製品の一部をエッチング液に溶解させる工程を行った後、当該エッチング液を蒸発乾固して石英及び金属を析出させる工程と、この工程で得た析出物に、前記石英製品に供給したエッチング液の量よりも少ない量の回収液を供給して前記

析出物を溶解する工程と、この回収液を分析装置で分析する工程と、を含むようにしてもよく、あるいは石英製品の一部をエッチング液に溶解させる工程を行った後、石英及び金属をエッチング液中に溶解させる工程を行った後、当該エッチング液を濃縮する工程と、この工程で得た濃縮液を分析装置で分析する工程と、を含むようにしてもよい。

#### 【0014】

更に、金属を分析する分析装置としては、例えば誘導結合プラズマ質量分析装置を用いることができる。また、エッチング液で石英をエッチングしたときのエッチング時間と石英のエッチング量との関係に基づいて、目的とするエッチング深さに対応するエッチング時間だけ石英製品の一部をエッチングするようにしてもよい。石英製品の一部を溶解したエッチング液中の石英の量を分析する工程を更に含み、分析された石英の量と分析された金属の量とに基づいて、前記石英製品の表層部の金属の濃度を推定するようにしてもよい。

#### 【発明の効果】

#### 【0015】

本発明の石英製品中の金属の分析方法によれば、任意の場所に治具を取り付けて石英製品の一部をエッチング液（薬液）に浸漬させ、このエッチング液に石英の例えば表層部を溶かし込むことにより、例えば反応管の内周面、基板保持具の溝などの特に分析が望まれる部位の金属を高精度に非破壊で分析することができる。その結果、分析結果が許容範囲内であった清浄な石英製品を半導体製造用の熱処理装置に使用することができ、当該石英製品から飛散する金属で基板が汚染されることが少ない。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0016】

本発明の実施の形態に係る石英中の金属の分析方法について説明する。分析の対象となる石英製品としては例えば図12に記載のウエハポート2、石英チューブ1が具体例として挙げられるが、ここではウエハポート2および石英チューブ1の構成をより明確にするため図1および図2を参照しながら説明しておく。ウエハポート2は、図1に示すように、例えば上下に環状の支持板20を配置し、これら支持板20間に上下に跨るように例えば4本の棒状の支持部材21が設けられている。この支持部材21は複数の基板例えばウエハWを並列に保持するためのものである。即ち、当該支持部材21には、各支持部材21で高さが揃うようにして溝22が上下方向に間隔をおいて設けられており、各溝22がウエハWの周縁部の下面側を支持して棚状に保持可能なように構成されている。また石英チューブ1は、図2に示すように、下方側に開口部16を有する筒状体であり、この開口部16を介して内部にウエハポート2が配置される。また上部には排気口15が設けられている。

#### 【0017】

続いてウエハポート2又は石英チューブ1に取り付けられるか又は載置される分析用の治具（以下、単に治具という）について図3及び図4を参照しながら説明する。なお、図3はウエハポート2に取り付けられる第1の治具を示してあり、図4は石英チューブ1に載置される第2の治具を示してある。第1の治具3は、図3に示すように、例えば上方が開口し、エッチング液の貯留空間31を形成する本体部の一部をなす例えば直方体の貯留容器30を備えている。貯留容器30の素材は選択するエッチング液に対して耐食性を有する材質、例えばPFA、PTFEなどのフッ素系樹脂を選択するのが好ましい。また貯留容器30は、溝22の配列方向における両端部に夫々互いに対向する一対の端板32、32と、支持部材21の軸方向に対向し、端板32よりも高い一対の側板部35、35を備えている。端板32は嵌合部を兼ねており、ウエハポート2の溝22に嵌め込まれることにより、この端板32、32の間に位置する支持部材21の一部例えば溝22間にある凸部であるウエハW支持面が貯留容器30内に溜められたエッチング液中に浸漬されることになる。

#### 【0018】

そして側板部35の両端部は端板32よりも外方側まで突出して伸びており、互いに対

向する側板部 35 の両端部（突出部位の上面同士の間）には、ウエハポート 2 に治具を取り付けるための取り付け部をなすバンド部 33 が架けられている。各バンド部 33 の基端側は一方の側板部 35 の上面に設けられたネジ 34 を回転軸として旋回できるように当該ネジ 34 に取り付けられる一方、各バンド部 33 の先端側は切り欠き 33a が形成されていて、他の側板部 35 の上面に設けられたネジ 34 に前記切り欠き 33a が係合できるようになっている。

#### 【0019】

説明を図 4 に移すと、第 2 の治具 4 は、石英チューブ 1 の内周面に密接して当該内周面を底面とするエッチング液の貯留空間を形成する本体部をなす環状部材（リング状部材）40 を備えている。この環状部材 40 の裏面側は石英チューブ 1 の内周面に密接（密着）させた際に環状部材 40 と当該内周面との間に隙間ができないように当該内周面の形状に対応させた例えば曲面形状となっている。具体的には、例えば石英チューブ 1 の周胴部に密接させる場合にはその湾曲を小さく設定し、排気口 15 のネック部に近くに密接させる場合には湾曲を大きく設定する。即ち、環状部材 4 は石英チューブ 1 の内周面に密接されることにより、当該環状部材 40 の開口部下方側が塞がれて石英チューブ 1 の内周面を底面とするエッチング液の溜まる貯留空間 41 が形成されることとなり、この貯留空間 41 内に所定量のエッチング液が溜められるように環状部材 40 の厚みが設定されている。環状部材 40 の素材はエッチング液に対して耐食性を有する材質、例えば PFA、PTFE などのフッ素系樹脂を選択するのが好ましい。

#### 【0020】

続いて第 1 の治具 3、第 2 の治具 4 を用いて石英製品をエッチングする工程について説明する。まず第 1 の治具 3 を用いてウエハポート 2 をエッチングする工程を説明すると、図 5（a）、（b）に示すように、例えばウエハポート 2 の一の支持部材 21a に形成された溝 22 が下方を向くように当該ウエハポート 2 を横置きにした状態において、一方の切り欠き 33a をネジ 34 から外してバンド部 33 を外側に開いておき、端板 32 が当該支持部材 21a の溝 22 に嵌合するように貯留容器 30 を下方側から差し込んだ後に、バンド部 33 を元の位置に戻してネジ 34 に切り欠き 33a を係合させることにより支持部材 21a に貯留容器 30 が固定される。このとき貯留容器 30 はできるだけ水平姿勢で取り付けられるようにするのが好ましい。

#### 【0021】

貯留容器 30 が支持部材 21 に取り付けられると、次いで図 5（c）に示すように、エッチング液例えば 0～10 重量%の硝酸を含む例えば 0.5～25 重量%のフッ酸の液注入手段 5 である例えばスポイト、マイクロシリンジなどを用いて所定の液量 L1 例えば 0.5～4.0 ml だけ貯留空間 31 に注入して当該エッチング液中に支持部材 21 の一部を浸漬させる。ここで所定のエッチング深さ例えば表面から 1 μm の深さに亘る領域にある石英がエッチング液に溶け込むように、例えば図 6 に一例を示すように、予め実験を行って求めた種々のフッ酸濃度に対応付けたエッチング時間の情報に基づいて、選択したフッ酸の濃度に対応するエッチング時間が経過するまで常温、常圧でエッチングが行われる。この場合、フッ酸濃度が高すぎると激しく発泡して面内で均一なエッチングができず、また低すぎるとエッチングするのに長時間要するといった理由から、特に 0.1 重量%の硝酸を含む 10 重量%のフッ酸を選択して常温、常圧で 15 分間のエッチングを行うのが好ましい。これによりエッチング液に浸漬している領域にある石英および金属が当該エッチング液中に溶け込む。

#### 【0022】

続いて第 2 の治具を用いて石英チューブ 1 をエッチングする工程を説明する。先ず、図 7（a）に示すように、例えば石英チューブ 1 を横置きにした状態において、当該石英チューブ 1 の開口部 16 を介して内周面に環状部材 40 の裏面を密接させて貯留空間 41 を形成する。次いで図 7（b）に示すように、前記エッチング液を液注入手段 5 を用いて貯留空間 41 に注入して当該エッチング液と貯留空間 41 内にある石英表面とを接触させ、前記した場合と同様に所定時間のエッチングがなされる。



## 【0023】

しかる後、例えば原子吸光分析装置(AAS)、誘導結合プラズマ原子発光分析装置(ICP-AES)、誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)などの分析装置を用いて前記エッチング液中に溶解している石英および金属の分析が行われる。この分析工程の好ましい一実施例について図8を参照しながら説明すると、先ず、図8のステップS1に示すように、例えば液注入手段5を用いて貯留空間31(41)にあるエッチング液を別の容器例えば蒸発皿61に移し替える回収作業が行われる。続いて図8のステップS2に示すように、この蒸発皿61を蒸発器62により形成された例えば200℃の加熱雰囲気例えば30分間置いてエッチング液中の水分、フッ化水素および硝酸を蒸発させることにより石英および金属が析出する。そして蒸発皿61を加熱雰囲気から取り出して例えば室温まで自然冷却させた後、図8のステップS3に示すように、例えば1重量%以下のフッ化水素および硝酸を含む希薄なフッ酸からなるエッチング液である回収液(溶解液)を前記した液量L1よりも少ない液量L2例えば4.5ml用意し、この回収液を蒸発皿61上に析出した石英および金属に供給して溶解させることにより分析用の回収液が調製される。しかる後、図8のステップS4に示すように、誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)を用いて当該回収液を分析して回収液中の金属(銅、鉄等の複数の金属が含まれる場合には各金属毎)の質量 $m_1$ (g)と、石英の質量 $m_2$ (g)とを測定し、これにより得られた測定値を用いて石英中の金属濃度 $c$ (%)( $=m_1/(m_1+m_2) \times 100$ )が求められる。エッチング液中に溶解した石英の質量を求めるためには、上述のような分析すべき金属と石英とを溶解した回収液を利用してもよいが、治具からエッチング液を蒸発皿61等の別の容器に移し替えるときに金属分析用のエッチング液を石英分析用のエッチング液とに分けて別々の容器に移し替え、一方の容器内のエッチング液を蒸発乾固し、回収液を加えて金属の質量を求め、他方の容器内のエッチング液を蒸発乾固し、回収液を加えて石英の質量を求めるようにしてもよい。なお実際には回収液中の金属の質量はナノグラム(ng)と極く微量であり、石英中の金属濃度は例えばppbオーダーである。

## 【0024】

上述の実施の形態によれば、任意の場所に取り付けることができる治具3、4により石英製品の一部をエッチング液に浸漬させ、このエッチング液に溶解した金属を分析する構成とすることにより、石英製品を粉砕又は一部を切り取らないで石英チューブ1、ウエハポート2などの石英製品の分析したい部位について分析できる。このため例えば新品の石英製品、洗浄後の石英製品など実際に熱処理装置に使用予定のある製品の予定とする部位を非破壊で分析することができ、その石英製品について金属不純物が許容値以下であるとの保証することができる。そしてこのように保証された石英製品を使用することでウエハWの金属汚染を抑えることができる。また石英製品の予定とする部位(表面)以外からエッチング液中に金属が溶け込まないので、結果として分析したい部位の金属を高精度に分析することができる。

また本例のようにウエハポート2、石英チューブ1の一部に治具を取り付けて分析したい部位の金属濃度をピンポイントで把握できるようにすればサンプリングを簡単に行うことができ、作業性が良い。そしてウエハポート2の支持部材21に形成された溝22については、ウエハWが接触する部位であって、石英を加工するときに金属加工工具に触れる箇所であることから、その表層部の金属濃度を特に正確に測定する必要があり、従って上述の治具3は極めて有効である。

## 【0025】

更に上述の実施の形態によれば、エッチング液を蒸発乾固して金属を析出させ、この析出物をエッチング液よりも液量の少ない回収液に溶解させて金属が溶かし込まれる溶媒(つまりエッチング液)の液量を少なくしてICP-MSで分析することにより、結果として分析誤差を小さくすることができる。即ち、エッチング液中に溶け込む金属は極微量であることから場合によっては例えば分析機器の検出下限を下回る濃度のサンプルを分析することもあるが、この例のように溶媒の液量を少なくすることで金属濃度を見掛け上高くすることができるので、例えばエッチング液に溶解している金属の濃度が分析装置の検

出下限値付近にあるサンプルを信頼できる分析結果が得られる濃度にまで高めて分析することができ、あるいは検出下限値の高い装置を用いても高精度な分析をすることができる。

更にこの例においては、エッチング液中に高濃度に含まれているフッ化水素を蒸発させて例えば0.1重量%以下の希薄なフッ酸に溶媒を替えることにより、エッチング液から蒸発する蒸気圧に見合うフッ化水素の量を少なくできるので、フッ化水素による質量スペクトル干渉を小さくでき、結果として分析誤差を小さくすることができるので高精度な分析をすることができる。

#### 【0026】

更に上述の実施の形態によれば、エッチング深さが $1\mu\text{m}$ となるようにエッチング液の種々のフッ酸濃度と対応付けたエッチング時間の情報に基づいてエッチングする構成とすることにより、石英の表面にある金属を $1\mu\text{m}$ 毎に分析することができるので、金属が飛散しやすい表層部近くの非常に薄い層内にある金属を高精度に分析することができる。また膜厚計などを用いて分析毎に実際のエッチング深さを測定する手間を省くことができるので分析時間の短縮化を図ることができる。更に、種々のフッ酸濃度におけるエッチング時間とエッチング深さの関係はリニアな相関関係にあることからエッチング時間を変えることにより、例えば $1\sim 10\mu\text{m}$ の範囲で選択するエッチング深さを制御することもできる。

#### 【0027】

なお、第1の治具3は取り付け部であるバンド部33およびネジ34により支持部材21に固定する構成に限られず、例えば図9に示すように複数の端板32を長手方向に並べて設けておき、この端板32を溝22に嵌合させて互いの表面の摩擦力により当該治具3を固定する構成であってもよい。この場合、例えば貯留空間31内に予め所定量のエッチング液を注入しておき、溝22に端板32を嵌め込んで貯留容器30を取り付けるようにしてもよい。このような構成であっても上述の場合と同様の効果を得ることができる。

#### 【0028】

また上述の実施の形態においては、図10(a)に示すように、第2の治具4の、より確実な密着性を確保するために環状部材40の裏面側に例えば柔軟性のあるシール材42を設け、当該環状部材40を上から抑圧して石英チューブ1に密着させる構成としてもよい。また環状部材40が動かないように固定手段を備えた構成としてもよい。固定手段の具体例としては、図10(b)に示すように、例えば環状部材40の内部に磁石43を埋設しておき、石英チューブ1を挟んで環状部材40と対向して配置した他の磁石44の磁力を利用して固定する例が挙げられる。このような構成とすれば、例えばエッチング液を注入して所定のエッチング時間が経過するまでの間に環状部材40がずれて予定とする部位以外の石英が溶け込むことが抑えられ、また作業者が環状部材40を手で抑えていなければならないといった手間を省くことができるので得策である。更にまた、環状部材40はリング状に限られず、例えば上方からみて角状であってもよい。また環状部材40を石英チューブ1の外周面に密接させて外周面側の金属を分析しても非破壊で高精度に分析することができるのは言うまでもない。

#### 【0029】

本発明においては、既述のようにエッチングされた石英の質量を分析装置を用いて分析する構成に限られず、例えばエッチング液に浸漬した領域の面積、エッチング深さ（上述の例では $1\mu\text{m}$ ）からエッチング容積を計算により算出し、このエッチング容積に石英の密度を乗じて得られた値を石英の質量と推定するようにしてもよい。このような構成であっても上述の場合と同様の効果を得ることができる。

#### 【0030】

また本発明においては、蒸発乾固により石英および金属を析出させる構成に限られず、例えばある程度の水分を蒸発させて液量を少なくし、この濃縮液を分析するようにしてもよい。このような構成であってもエッチング液の液量を少なくできるので上述の場合と同様の効果を得ることができる。更に、この場合には前記したフッ化水素の影響によるIC

P-MS の分析誤差を小さくするために、例えばアルカリ成分などを添加してフッ化水素を分解させるようにしてもよい。

#### 【実施例】

##### 【0031】

続いて本発明の効果を確認するために行った実施例について説明する。

##### (実施例 1)

本例は ICP-MS の種々の金属に対する検出下限値を測定した実施例である。まず所定量の石英を含み、銅濃度が種々の濃度となるように所定量の試薬銅を含むサンプル液（エッチング液に相当）を調製した。このサンプル液を蒸発乾固した後、析出した銅を溶解液に溶解させて希薄サンプル液を調製し ICP-MS により銅と石英の質量を分析した。この分析結果を用いて石英中の銅濃度に換算した値と、前記既知の濃度の値とが一致する濃度の最小値を検出下限値とした。ナトリウム (Na)、アルミニウム (Al)、クロム (Cr)、鉄 (Fe)、ニッケル (Ni)、亜鉛 (Zn) について同様のことを行った。

##### 【0032】

##### (比較例 1)

本例は AAS を用いてサンプル液を直接分析したことを除いて実施例 1 と同様のことを行った比較例である。

##### 【0033】

##### (実施例 1、比較例 1 の結果と考察)

実施例 1、比較例 1 の結果を図 11 に示す。この結果から明らかなように、例えば銅でみると、AAS の検出下限が 36 ppb であるのに対し、ICP-MS の検出下限は 4.5 ppb と極めて低い。また他の金属についても ICP-MS の検出下限は AAS のものを大幅に下回っている。即ち、ICP-MS を用いた分析を行うことにより極めて高精度な分析をすることができることが確認された。但し、蒸発乾固しないで高濃度なフッ酸を直接 ICP-MS で分析する場合、既述したように分析誤差が生じるので、その分析結果はそもそも信頼できないものであることからこの実施例では比較する対象から除いている。即ち、蒸発乾固する工程を含むことで ICP-MS による分析技術の確立を実現したのである。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【0034】

【図 1】本発明の分析対象の一つである基板保持具を示す説明図である。

【図 2】本発明の分析対象の一つである石英チューブを示す説明図である。

【図 3】本発明の実施の形態に係る第 1 の治具を示す説明図である。

【図 4】本発明の実施の形態に係る第 2 の治具を示す説明図である。

【図 5】第 1 の治具を用いてエッチングする工程を示す説明図である。

【図 6】種々のフッ酸濃度に対応するエッチング時間とエッチング深さとの関係を示す特性図である。

【図 7】第 2 の治具を用いてエッチングする工程を示す説明図である。

【図 8】エッチング液中の金属を分析する工程を示す工程図である。

【図 9】上記第 1 の治具の他の例を示す説明図である。

【図 10】上記第 2 の治具の他の例を示す説明図である。

【図 11】ICP-MS と AAS の検出下限値を示す特性図である。

【図 12】ウエハを熱処理する装置を示す説明図である。

#### 【符号の説明】

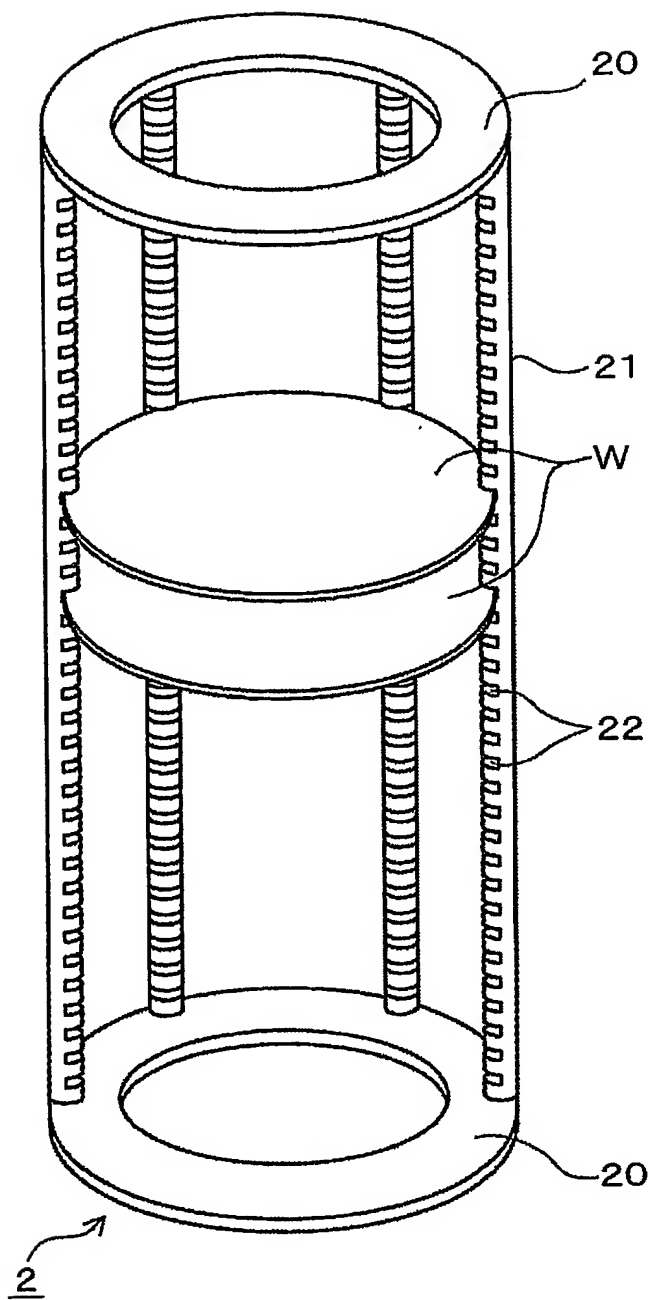
##### 【0035】

- 1 石英チューブ
- 2 ウエハポート
- 21 支持部材
- 22 溝
- 3 第 1 の治具

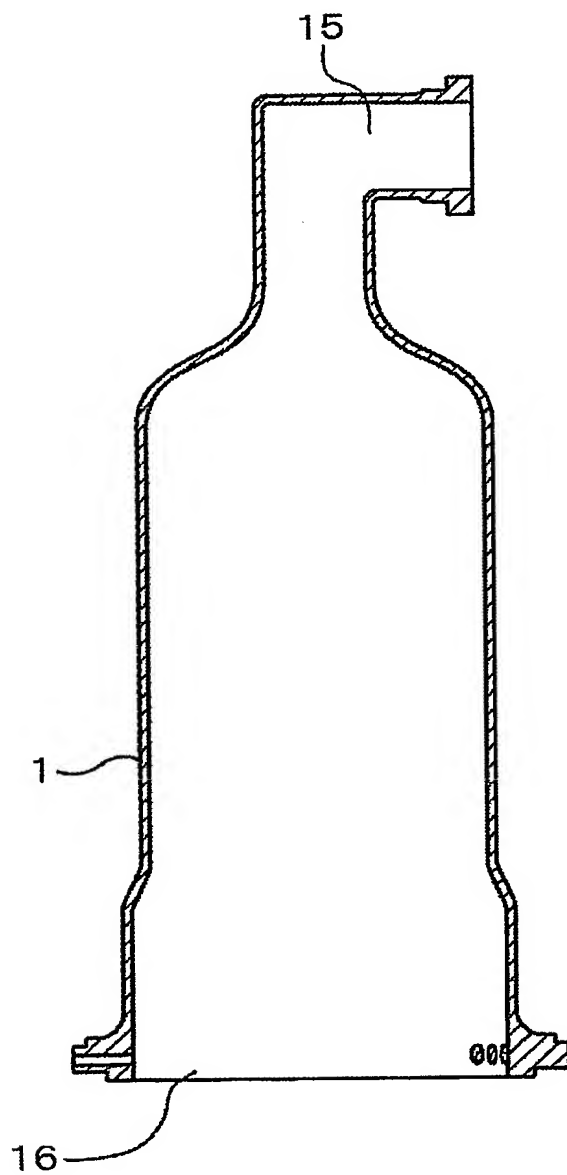


3 0	貯留容器
3 1	貯留空間
3 2	端板
3 5	側板部
4	第 2 の治具
4 0	環状部材
4 1	貯留空間

【書類名】 図面  
【図 1】

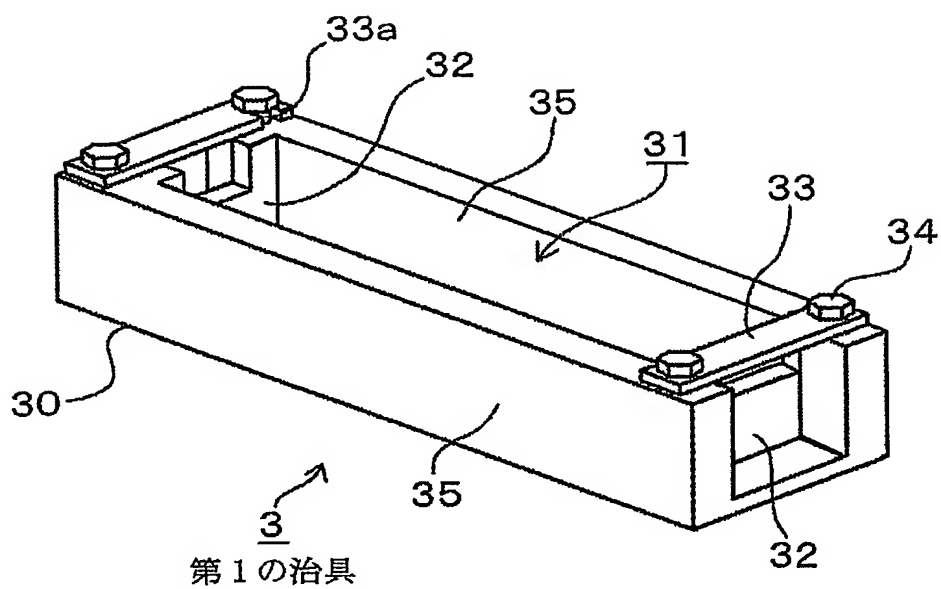


【図 2】

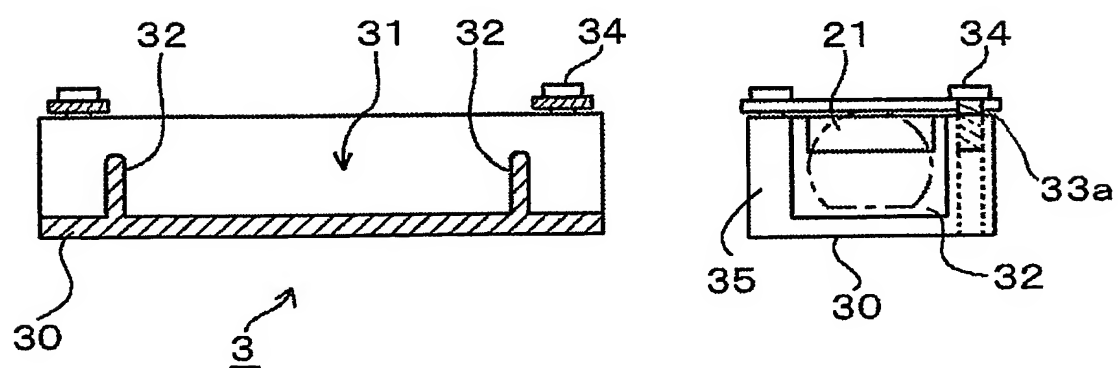


【図 3】

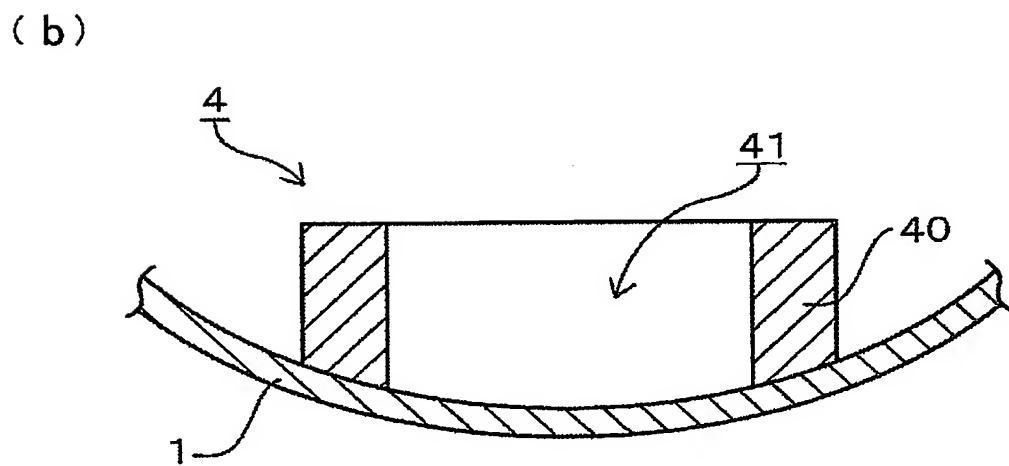
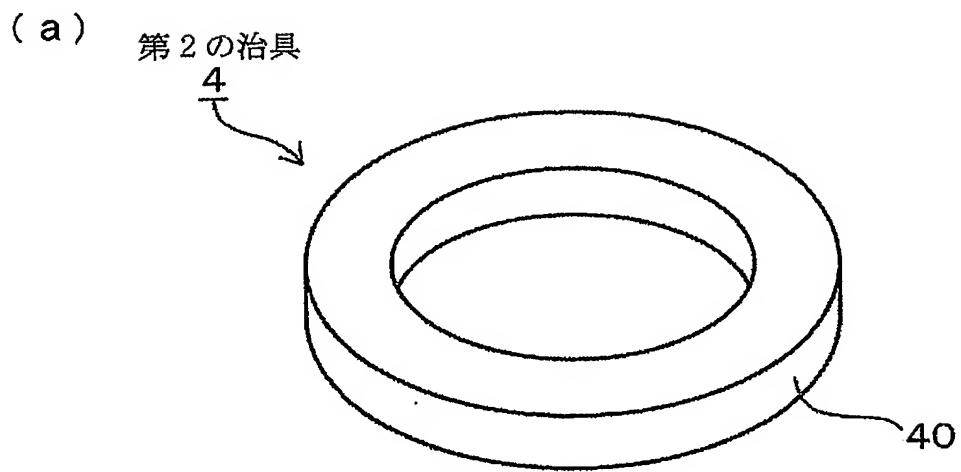
(a)



(b)



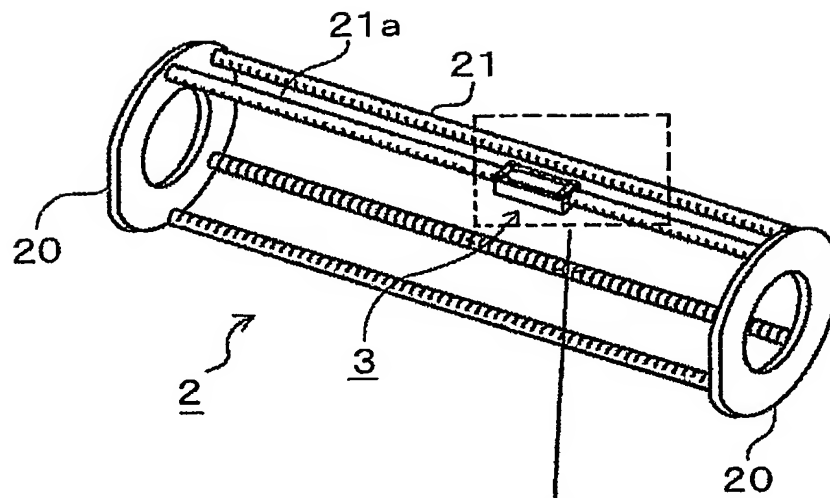
【図 4】



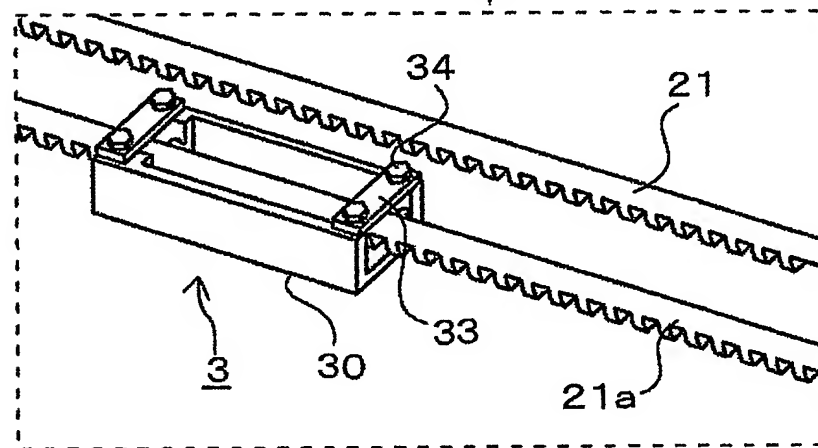


【図 5】

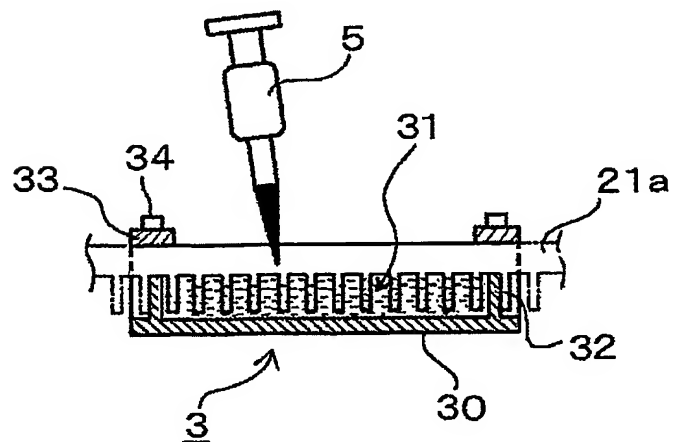
(a)



(b)



(c)

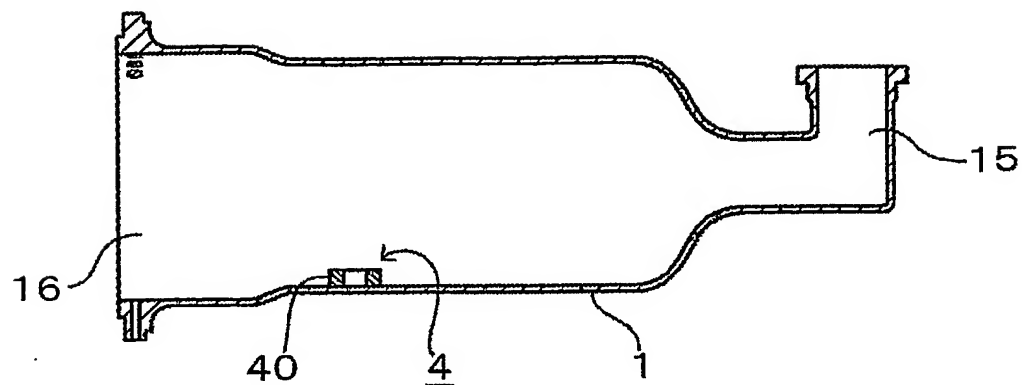


【図 6】

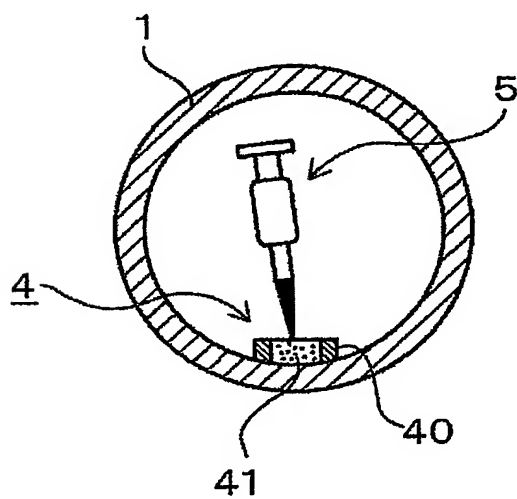
HF 濃度 (重量%)	5	10	25
エッチング時間 (min)	35	15	5

【図 7】

(a)

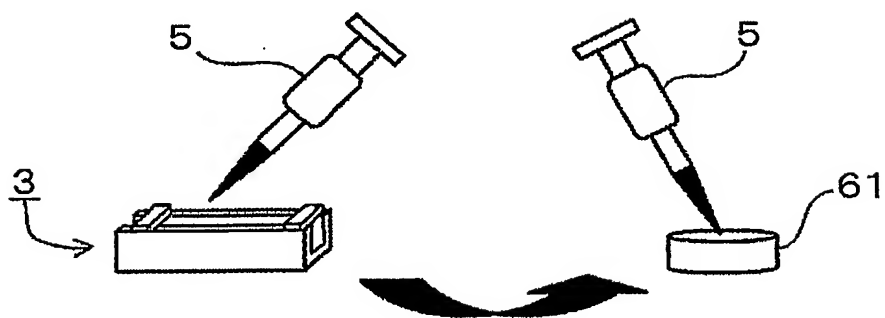


(b)

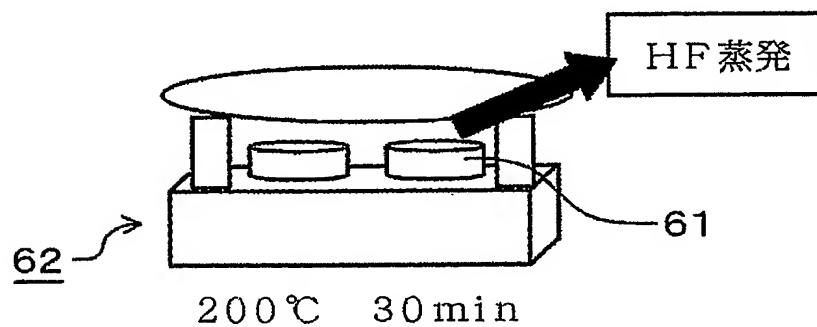


【図8】

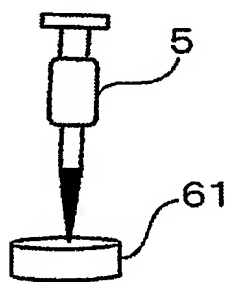
## (a) エッチング溶液回収 (S1)



## (b) エッチング溶液蒸発乾固 (S2)



## (c) 残留メタル成分の回収 (S3)

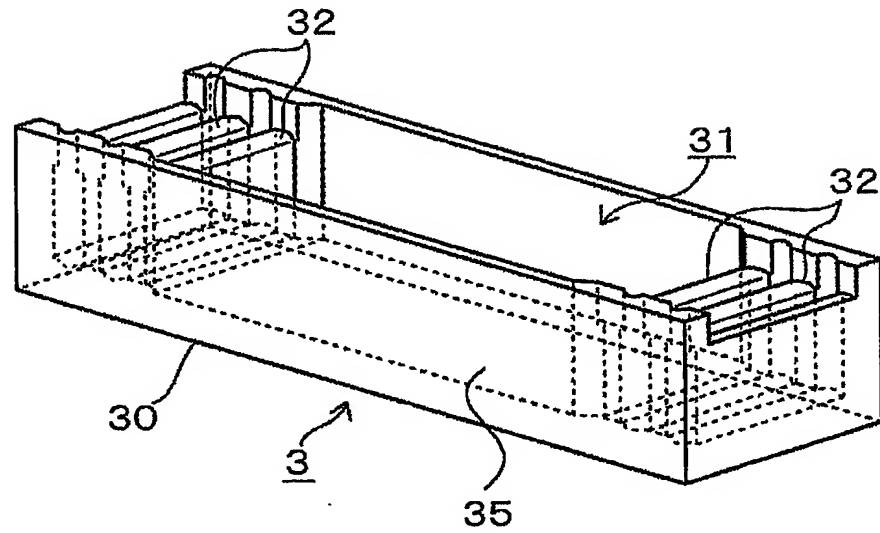


## (d) ICP-MS分析 (S4)

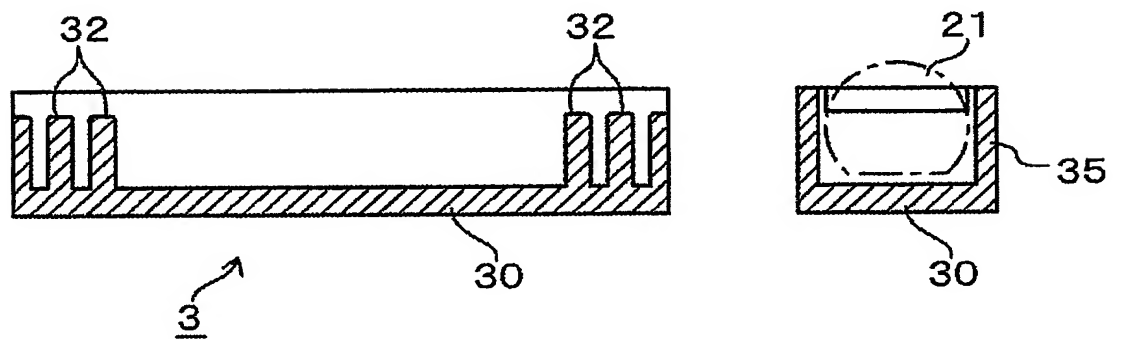


【図 9】

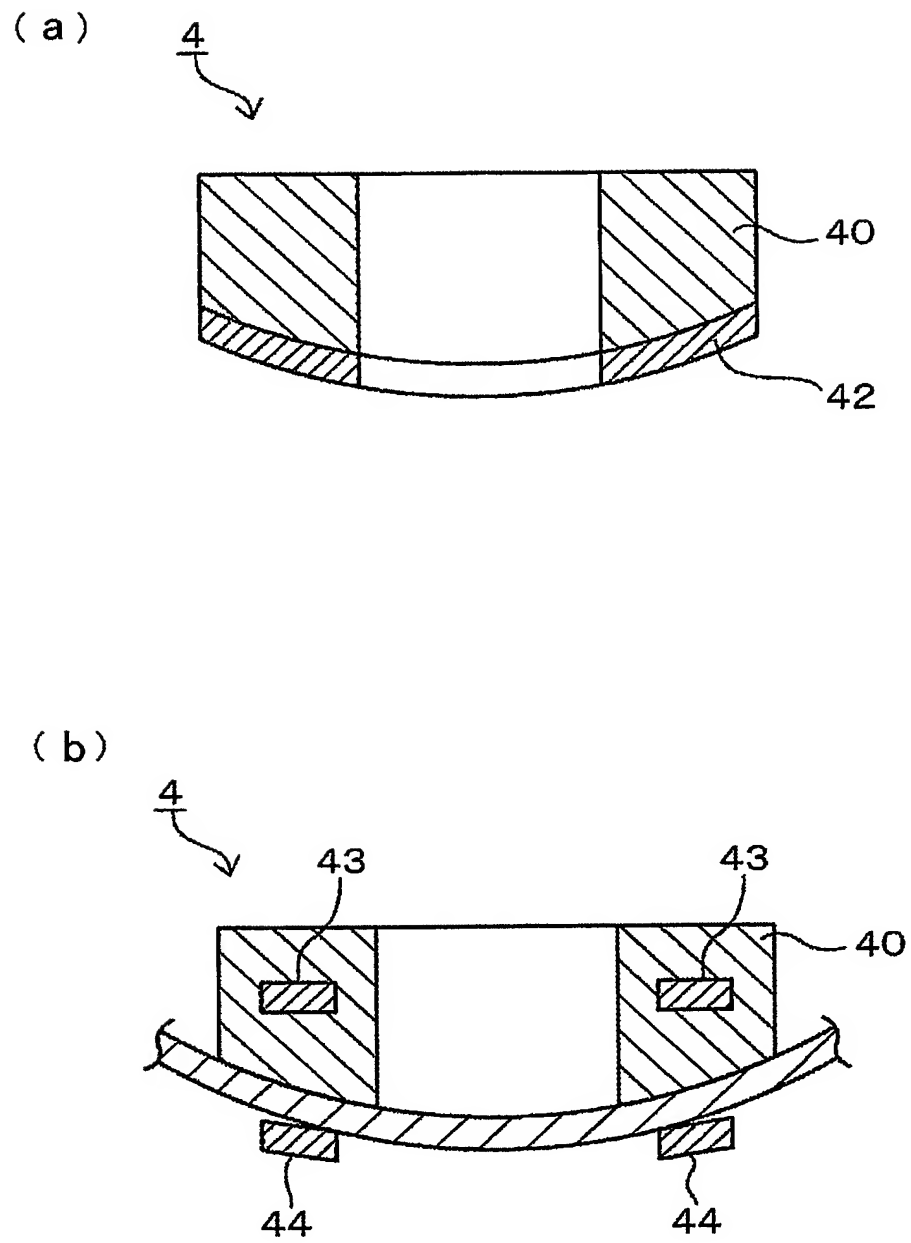
(a)



(b)



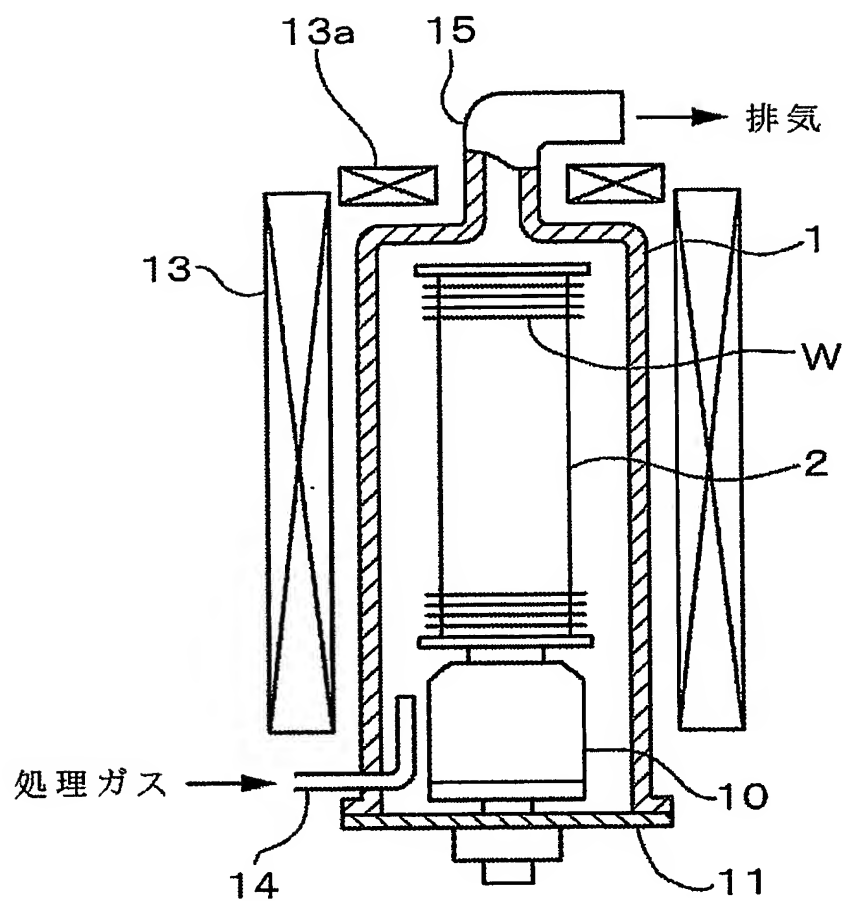
【図 10】



【図 11】

		Na	Al	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn
AAS	測定値 (ng)	0.05	0.24	0.08	0.17	0.14	0.08	0.02
	換算値 (ppb)	22.5	108	36	76.5	63	36	9
ICP-MS	測定値 (ng)	0.006	0.027	0.015	0.016	0.006	0.01	0.012
	換算値 (ppb)	2.7	12.2	6.8	7.2	2.7	4.5	5.4

【図 12】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 石英製品に含まれる金属を非破壊かつ高精度に分析すること。

【解決手段】 例えば半導体装置を形成する基板に対して熱処理をする熱処理装置に組み込まれる石英製品の一部に治具を取り付けて当該治具の貯留空間に溜めたエッチング液に石英を溶かし込み、このエッチング液に含まれる金属を例えば誘導結合プラズマ質量分析装置を用いて分析する構成とする。この場合、石英製品の予定とする部位のエッチング液を非破壊で高精度に分析することができるので、その結果として分析結果が許容範囲内であった石英製品を半導体製造用の熱処理装置に使用することができ、当該石英製品から飛散する金属で基板が汚染されることが少ない。

【選択図】 図 3

特願 2 0 0 3 - 3 4 9 8 9 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 2 1 9 9 6 7 ]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 4 月 2 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区赤坂五丁目 3 番 6 号

氏 名

東京エレクトロン株式会社